Zur Kenntnis der Ueberjodsäure und ihrer Alkalisalze

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt
von der Philosophischen Fakultät
der
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von

Else Loewenthal
aus Berlin

Tag der Promotion: 20. September 1918

Referenten: Prof. Dr. **Beckmann**
Prof. Dr. **Gabriel**

BIBLIOTHEK

Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstraße 29

Meinen Eltern

Einleitung.

Magnus und Ammermüller[1] entdeckten im Jahre 1833 die Ueberjodsäure. Bei einer Darstellung von jodsaurem Natron nach einer Vorschrift von Liebig[2], erhielten sie einen weißen pulverförmigen Körper, der bei Berücksichtigung der Versuchsbedingungen, ihnen die Annahme nahelegte, das Salz einer sauerstoffreicheren Säure des Jods vor sich zu haben.

Sie lösten die Verbindung, deren Schwerlöslichkeit in Wasser sie betonten, in Salpetersäure und fällten mit Silbernitrat ein im Ueberschuß der Säure lösliches Salz. Aus der Auflösung kristallisierte wiederum ein Silbersalz, aus dem sie, durch Behandeln mit Wasser, die freie Säure zum ersten Male isolierten. Die Analysen der Säure und ihrer Salze ergaben die Existenz einer Jodverbindung, die sich von dem Anhydrid J_2O_7 ableiten mußte. Die beiden Entdecker nannten diese neue Verbindung Ueberjodsäure.

Diese Säure und ihre Salze sind dann Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen geworden. Rammelsberg[3], Bengieser, Langlois stellten viele Verbindungen der Säure mit den Alkalien, Erdalkalien und Metallen dar.

Die Mannigfaltigkeit der erhaltenen Verbindungstypen

1. Magnus und Ammermüller, Pogg. Ann. 28, 514 (1833).
2. Liebig, Pogg. Ann. 24, 361.
3. Rammelsberg, Journ. f. prakt. Chem, 103, 278 (1867):
4. Rammelsberg, Journ. f. prakt. Chem, 104, 434 (1868):

veranlassen Rammelsberg[4] und später Blomstrand[5] eine systematische Einteilung der Salze vorzunehmen und eine entsprechende Nomenklatur einzuführen. Sie unterschieden die folgenden Verbindungsreihen[6]:

		Rammelsberg	Blomstrand
Normale Perjodate	M_1JO_4	M_2O, J_2O_7	Metaperjodate
Halbperjodate	$M_4J_2O_9$	$2\,M_2O, J_2O_7$	Diorthoperjodate
Drittelperjodate	M_3JO_5	$3\,M_2O, J_2O_7$	Mesoperjodate
Viertelperjodate	$M_8J_2O_{11}$	$4\,M_2O, J_2O_7$	Dimesoperjodate
Fünftelperjodate	M_5JO_6	$5\,M_2O, J_2O_7$	Orthoperjodate
Sechstelperjodate	$M_{12}J_2O_{13}$	$6\,M_2O, J_2O_7$	

Aus dieser Schar von Salzen der verschiedenen Sättigungsstufen der Säure sind, so fügt Rammelsberg[7] hinzu, nur die normalen, halb-, viertel- und fünftelbasischen einwandfrei bekannt; sie haben kristallisierte Vertreter, doch sind außer ihnen eine Zahl unlöslicher nicht kristallisierter basischerer Salze darstellbar, die möglicherweise Gemenge der vorgenannten Verbindungen sind.

Eingehende Studien über die Konstitution der freien Säure, für welche die Formel H_5JO_6 endgültig festgelegt wurde, über ihre Basizität oder „Sättigungskapazität" lieferten vornehmlich Blomstrand[8] und Lautsch[9]. Aus neuerer Zeit liegt eine Arbeit von Rosenheim[10] und Liebknecht vor, die durch gründliches Studium der Silberperjodate und einiger Komplexverbindungen der Säure mit Wolframsäure zur Konstitutionserklärung beitrugen.

Vergleicht man die Ueberjodsäure mit den Säuren der vorangehenden Glieder derselben Vertikalkolumne im periodi-

5. Blomstrand, Journ. f. prakt. Chem, 34, 433 (1885).
6. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., Bd. I, 2, 370.
7. Rammelsberg, Journ. f. prakt. Chem. 104, 434 (1868).
8. Blomstrand, l. c.
9. Lautsch, Journ. f. prakt. Chemie. 100, 65.
10. A. Rosenheim und O. Liebknecht, Ann. 308, 40 (1899).

schen System der Elemente, so überrascht, daß bei den sonst vorhandenen Analogien der Elemente dieser Gruppe, vor allem in der Zusammensetzung der Salze und den auftretenden Isomorphieerscheinungen, die Sauerstoffverbindungen des Jods eine ganz einzigartige Stellung einnehmen.

Ungewöhnlich — verglichen mit der Ueberchlorsäure — ist die außerordentlich hohe Basizität der Ueberjodsäure, die viel untersucht und mannigfach gedeutet, jetzt einwandfrei als die einer Säure, mit fünf durch Basen ersetzbare Wasserstoffatome festgelegt worden ist. Von der Ueberchlorsäure dagegen, die ihr in chemischer Hinsicht ähnlich sein sollte, auch in dieser Verbindung tritt der Grundstoff der Säure — das Chlor — ebenso wie das Jod in der Ueberjodsäure, in der höchsten, dem Element zugehörigen Wertigkeit auf, sind nur Salze einer einzigen Sättigungsstufe bekannt. In anderer Hinsicht zeigen ebenfalls diese beiden Säuren große Verschiedenheit. Die Ueberchlorsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die Ueberjodsäure besteht aus deutlichen Kristallen. Die Bildungsweisen beider Säuren zeigen keinerlei Aehnlichkeit. Große Unterschiede finden sich in bezug auf die Löslichkeit ihrer Salze. Alle Verbindungen der Ueberchlorsäure sind bis auf das Kalium- und Rubidiumperchlorat leicht löslich; die Perjodate, insbesondere die der hier zu untersuchenden Alkalien, sind fast insgesamt Körper von außerordentlicher Schwerlöslichkeit.

Diese Verschiedenheiten, die in früheren Arbeiten zu mancherlei Erwägungen Veranlassung gaben, sind an der Hand des periodischen Systems betrachtet, außerordentlich leicht verständlich. Auch in der fünften und sechsten Reihe des periodischen Systems — bei den Elementen Phosphor, Arsen, Antimon, Schwefel, Selen, Tellur — besteht, wie hier in der siebenten Reihe beim Chlor, Brom, Jod, in bezug auf die Wasserstoffverbindungen eine fast vollkommene Analogie. Dieselben unterscheiden sich meist nur durch ihr thermisches Verhalten, sind aber in ihrer chemischen Zusammensetzung fast gleich.

Viel stärker differenziert sind in allen diesen Reihen jedoch die Sauerstoffsäuren. Mit steigendem Atomgewicht nimmt die Affinität scheinbar analog zusammengesetzter Säuren zu, die Zusammensetzung ihrer Salze wird demgemäß mit steigendem Atomgewicht komplizierter und die neueren Arbeiten auf diesem Gebiete haben in allen Fällen gezeigt, daß diese Eigenschaften mit zunehmender Assoziation der Säuremoleküle, die sich bis zur Bildung kolloider Moleküle steigern kann, zusammenhängt.

Die Phosphorsäure bildet neben den verschiedenen Modifikationen der Pyro- und Metaphosphorsäure polymolekulare Verbindungen. Tri- und Tetraphosphate sind in großer Zahl dargestellt worden. Weniger untersucht sind bisher die analogen Verhältnisse bei den Arsenaten. Die Antimonsäure dagegen, existiert — wie bei Berücksichtigung der älteren Literatur unzweifelhaft hervorgeht, und wie durch eine neue noch nicht veröffentlichte Arbeit von G. Jander experimentell bewiesen werden konnte — in verschiedenen, hochmolekularen, teilweise kolloiden Modifikationen, die denen der Zinnsäure — den Oxyden des Zinns — des dem Antimon im periodischen System benachbarten Elementes, vollständig entsprechen.

Weniger scharf nachgewiesen sind die Assoziationsprodukte von Säuren der Elemente der sechsten Gruppe, des Schwefels, Selens, Tellurs. Von der Schwefelsäure weiß man aleerdings, daß sie in wasserfreiem Zustande stark assoziiert ist; auch sind verschiedene Polysulfate dargestellt. Bei der Selensäure sind diese Vorgänge noch nicht untersucht. Bei der Tellursäure dagegen ist neuerdings in einer Arbeit von Rosenheim[11] und Jander gezeigt worden, daß nicht nur die freie Säure — in vollständiger Ueber-

11. A. Rosenheim und G. Jander, Ztschr. f. Kolloidchemie, 22. Jahrg., Jan. 1918.

einstimmung mit früheren Beobachtungen von Mylius[12] — in mehreren Modifikationen existiert, sondern auch, daß diese Modifikationen teilweise kolloidale Eigenschaften besitzen, und daß sogar einige gut kristallisierte Alkalisalze unzweifelhaft den Halbkolloiden zuzuzählen sind.

In ihren chemischen Eigenschaften zeigt nun die Ueberjodsäure eine weitgehende Aehnlichkeit mit der Tellursäure, die vor allem in der Art der Salzbildung zutage tritt. Das überjodsaure Natrium ist ebenso wie das tellursaure Natrium durch außerordentliche Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Bei der Umsetzung mit Schwermetallen, vor allem mit Silbersalzen, bilden sich Verbindungen von zunehmender Basizität, die bei der Tellursäure bis zum sechsbasischen Ag_6TeO_6, bei der Ueberjodsäure bis zum Salz Ag_5JO_6 ansteigen. Die Komplexverbindungen mit Wolfram- und Molybdänsäure zeigen die Höchstbasizität. Die Molybdänsäuretellurate und die entsprechenden Wolframsäureverbindungen sind Salze der Zusammensetzung:

$$H_6[Te(MoO_4)_6] \qquad H_6[Te(WO_4)_6]$$

Die kompletten Perjodate besitzen die Formel:

$$R_5[J(WoO_4)_6] \qquad R_5[J(MoO_4)_6]$$

Beide Säuren haben in diesen Verbindungen ein — nach der Wernerschen Koordinationslehre[13] — koordinativ gesättigtes Anion TeO_6 resp. JO_6.

Diese Analogien, die sich noch durch zahlreiche andere Beispiele vermehren ließen, machten es wahrscheinlich, daß das abweichende Verhalten der Ueberjodsäure von den entsprechenden Halogensauerstoffsäuren ebenso, wie in den anderen angeführten Fällen, auf die Bildung hochmolekularer

---

12. Berichte d. Deutsch Chem. Ges. 34, II (1901), 2208.

13. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie (1913).

oder sogar kolloider Modifikationen zurückzuführen sei. War dies der Fall, so war eine erfreuliche Bereicherung der Uebereinstimmung ähnlicher Eigenschaften von Elementen im periodischen System gefunden, da die benachbarten Elemente in der siebenten Horizontalreihe, nämlich das Zinn, Antimon, Tellur und das siebenwertige Jod sich dadurch kennzeichnen würden, daß ihre Oxyde bezw. ihre Sauerstoffsäuren ausgesprochene Neigung zur Kolloidbildung aufweisen.

In der vorliegenden Untersuchung sollte nun festgestellt werden, inwieweit diese Annahme berechtigt sei. Es wurde eine Reihe von Alkalisalzen der Ueberjodsäure studiert, um festzustellen, ob diese mit den Telluraten Aehnlichkeiten zeigten und möglicherweise Eigenschaften kolloider hochmolekularer Stoffe besaßen. Die Ueberjodsäure selbst wurde untersucht, um zu erfahren, ob sie in Lösung polymer auftrete, oder ob, wie bei der Tellursäure, die Existenz verschiedener Modifikationen nachweisbar sei.

I

Experimenteller Teil.

1. Alkalimetrische Titration.

Für die Untersuchungen, die im Laufe dieser Arbeit ausgeführt werden sollten, mußten Methoden erprobt und gefunden werden, um den Jod- und Alkaligehalt von Lösungen schnell und genau zu ermitteln. Das Jod wurde nach bekannter Weise durch Titration mit Thiosulfatlösung bestimmt. Die Umsetzung erfolgte nach der Gleichung:

$$H_5JO_6 + 7\,KJ + 7\,HCl = 7\,KCl + 4\,J_2 + 6\,H_2O.$$

Um Indikatoren für die Alkalititration aufzufinden, wurde vorerst die Wasserstoffionenkonzentration der freien Säure gemessen. An späterer Stelle werden die diesbezüglichen Resultate eingehender behandelt werden. Hier sei nur bemerkt, daß die Ueberjodsäure auf Grund ihrer Azidität den mittelstarken Säuren zuzuzählen ist. Dann wurde die Wasserstoffionenkonzentration des 1- und 2-basischen Natriumperjodates nach der Indikatorenmethode von Sörensen[14] gemessen.

Eine Lösung von n 20 Ueberjodsäurelösung wurde mit einem Aequivalent Natronlaugelösung versetzt. In der Lösung war somit das Salz NaH_4JO_6 vorhanden. Als Testlösungen diente einmal Zitrat und n 10 Natronlauge, dann Phosphatmischung mit Nitrophenol als Indikator.

Das Sörensche Diagramm ergab auf Grund dieser Versuche für den Logarithmus der Wasserstoffzahlen

$$p_H = 6{,}3 \qquad p_H = 6{,}5$$

was einer Wasserstoffionenkonzentration

$$H \cdot = 5 \cdot 10^{-7} \quad H \cdot = 3{,}1 \cdot 10^{-7} \text{ im Mittel } 4{,}05 \cdot 10^{-7}$$

entspricht. Dann wurden 20 ccm n/20 Ueberjodsäure mit zwei Aequivalenten einer n/20 Natronlauge versetzt und die Wasserstoffionenkonzentration dieser Lösung, die der Zusammensetzung $Na_2H_3JO_6$ entsprach, ermittelt. Bei diesem Mischungsverhältnis kamen die Testlösungen Borat, Natronlauge und Glykokoll in Frage. Phenolphtalein diente als Indikator.

Die Werte für den Logarithmus der Wasserstoffzahlen ergaben sich zu:

$$p_H = 9{,}3 \qquad p_H = 9{,}1.$$

14. Vgl. L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin, 1914.

Demnach berechnete sich die Wasserstoffionenkonzentration zu

$H^{\cdot} = 5 . 10^{-10}$ $H^{\cdot} = 8 . 10^{-10}$ im Mittel $6{,}5 . 10^{-10}$.

Die für die Alkalititrationen geeigneten Indikationen wurden nach dieser Ermittelung der Größenordnung der Wasserstoffionenkonzentration des 1- und 2-basischen Salzes der von L. Michaelis[15] zusammengestellten Tabelle entnommen. Methylorange und Tymolphtalein waren hiernach die Indikatoren, die für die vorliegenden massanalytischen Bestimmungen in Betracht kamen.

Die Genauigkeit der durch Titration gefundenen Werte wurde durch nachstehende Versuche geprüft.

Tabelle I.

Titration mit Methylorange als Indikator.

Angewandt ccm H_5JO_6	Verbrauch n/10 NaOH	Gefunden g NaOH	Berechnet NaOH	Differenz in g
20	8,08	0,03232	0,03241	0,00009
20	8,08	0,03232	0,03241	0,00009
25	10,12	0,04049	0,04051	0,00002
25	10,11	0,04044	0,04051	0,00007
25	10,10	0,04041	0,04051	0,00010
25	10,10	0,04041	0,04051	0,00010

Titer der Ueberjodsäurelösung 0,009232 g pro ccm.

Tabelle II.

Titration mit Tymolphtalein als Indikator.

Angewandt ccm H_5JO_6	Verbrauch n/10 NaOH	Gefunden g NaOH	Berechnet NaOH	Differenz in g
20	16,17	0,06469	0,06480	0,00011
20	16,05	0,06421	0,06480	0,00059

15. Vgl. L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin, 1914.

Angewandt ccm H_5JO_6	Verbrauch n/10 NaOH	Gefunden g NaOH	Berechnet NaOH	Differenz in g
20	16,05	0,06421	0,06480	0,00059
20	16,25	0,06501	0,06480	0,00021
20	16,00	0,06491	0,06480	0,00011
20	16,00	0,06492	0,06480	0,00012

Die Zahlen der Tabellen ergeben, daß die Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Werten beim Arbeiten mit Methylorange verschwindend gering sind, beim Gebrauch von Tymolphtalein sich dagegen etwas vergrößern; der Farbenumschlag von farblos nach blau war nicht immer ganz scharf zu beobachten, daher wurde für die Alkalibestimmungen in vorliegender Untersuchung stets Methylorange als Indikator angewendet.

Die Titration von alkalischen Perjodatlösungen, die durch Methylorange deutlich gelb und durch Tymolphtalein schön blau gefärbt waren, wurden so ausgeführt, daß zu den Lösungen so lange Mineralsäure von bekanntem Gehalt hinzugegeben wurde, bis ein Umschlag der Farbe bemerkbar war. Die Berechnungen ergaben, daß die Farbänderung bei Benutzung von Methylorange immer dann eingetreten war, wenn die Lösung noch so viel Alkali bedaß, um das einbasische Salz zu bilden, während mit Tymolphtalein als Indikator der Gesamtalkaligehalt neutralisiert werden konnte.

Saure Lösungen waren ebenfalls unter Anwendung dieser Indikatoren titrierbar. Die Maßflüssigkeiten, Laugen von bekanntem Titer, bewirkten den Farbenumschlag auch hier in denselben Punkten.

2. Die Natriumsalze der Ueberjodsäure.

In der Literatur beschrieben finden sich ein einbasisches normales Salz $NaJO_4$; das zweibasische Natriumperjodat $Na_2H_3O_6$, das, wie eingangs erwähnt, zur Entdeckung der Ueberjodsäure geführt hat, und eine dreibasische Verbindung.

Zum Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen wurde das zweibasische Salz $Na_2H_3JO_6$ gewählt.

Magnus und Ammermüller[16] stellten diese Verbindung dar, indem sie Chlorgas durch eine Lösung von gleichen Teilen jodsaurem Natron und Natronlauge leiteten. Sie beschrieben das so erhaltene Produkt als einen in kaltem Wasser fast unlöslichen Körper, der in heißem Wasser etwas löslich ist. Sie beobachteten seine Eigenschaft, den Sauerstoff erst bei anfangender Weißglut vollständig abzugeben, und analysierten das Salz durch volumetrische Bestimmung des entweichenden Sauerstoffs und den beim Erhitzen eintretenden Wasserverlust.

Rammelsberg[17] bestätigt die von den Entdeckern gemachten Angaben über die Zersetzung und Sauerstoffabgabe. Er benutzte zu seinen Versuchen ein Salz, das er aus Lösungen von kristallisiertem einfach überjodsaurem Natron durch Zusatz von reiner Natronlauge fällte. Dieses Natriumperjodat, so gibt er an, verändert sich über Schwefelsäure nicht, verliert dagegen bei 200° sein Wasser. In der Hitze zersetzt es sich in jodsaures Natron, Jodnatrium, Natron und Sauerstoff.

Eine dritte Vorschrift zur Darstellung gibt Hoehnel[18], der einmal das Salz durch Glühen von Natriumsuperoxyd mit Natriumjodid, ein zweites Mal durch Glühen von 4 Teilen Jod mit 10 Teilen Natriumsuperoxyd erhielt.

Wir versetzten ein Aequivalent einer wässerigen Auflösung von kristallisierter Ueberjodsäure mit zwei Aequivalenten Natronlauge. In der Kälte fiel ein dichter weißer kristallinischer Niederschlag von gut ausgebildeten quadratischen Plättchen aus. Er wurde unter Luftabschluß mit kaltem Wasser mehrere Male ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

---

16. Magnus und Ammermüller, l. c.
17. Rammelsberg, Pogg. Ann. 134, 368 (1868).
18. M. Honhnel, Arch. Pharm. 232, 222 (1894).

Tabelle III.

Substanzmenge in gr		Zur Titration gebrauchte ccm		Prozentgehalt an		Prozentgehalt an	
Jodbest.	Alkalibest.	n/10$Na_2S_2O_3$	n/10H_2SO_4	Jod	Na_2	Jod	Na_2O
0,0304	0,2039	8,93	7,50	46,60	22,80	Ihre	
0,0834	0,1815	24,45	6,62	46,50	22,62	46,17	22,97
0,0994	0,1705	28,57	6,32	46,57	22,98	Rammelsberg	
				Mittelwerte			
				46,56	22,80	46,28 — 47,64	

Berechnet für die Formel:

$$Na_2H_3JO_6 = 46,64 \quad 22,83$$

Die Analyse ergab die Werte für das oben beschriebene zweibasische Salz $2\,Na_2O\,.\,J_2O_7\,.\,3\,H_2O$.

Von dieser Verbindung wurden im Ostwaldschen Thermostaten Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen gemacht. Das Salz wurde in einem großen Glasgefäß in Wasser bis zur eingetretenen Sättigung gerührt. Ueber Nacht setzte sich der Bodenkörper ab; am anderen Morgen entnahm man mit der Filtrierpipette Proben der Flüssigkeit, die gewogen wurden und aus deren Jodgehalt die in Lösung gegangene Substanzmenge berechnet wurde. Die über dem Bodenkörper stehende Lösung war stets ganz klar mit einem opaleszierenden Schimmer.

Tabelle IV.

Löslichkeitsbestimmungen des Salzes $Na_2H_3JO_6$.

Temperatur in °	Sättigungszeit in Std.	Zur Titration entnommenes Vol. in g	Gebrauchte ccm n/10Na_2O_2	100 gr Lösg. enthalten gr Nat. Perjodat
0	16	24,5598	7,40	0,1035
		24,8823	7,65	
25	18	12,870	4,2	0,1109
25	120	21,4274	10,0	0,1571

Temperatur in °	Sättigungszeit in Std.	Zur Titration entnommenes Vol. in g	Gebrauchte ccm n/10Na_2O_2	100 gr Lösg. enthalten 10 gr Nat. Perjodat
		18,7509	8,6	
40	48	24,0102	13,20	0,1872
		25,5539	14,05	
100	6	20,4462	25,55	0,4337
		11,9757	15,6	

Die Angaben in vorstehender Tabelle erweisen die außerordentliche Schwerlöslichkeit des zweibasischen Salzes.

Der Vergleich mit dem Natriumtellurat Na_2TeO_6 ließ vermuten, daß diese Lösungen kolloidale Eigenschaften zeigen würden; jedoch konnten hierfür bisher Beweise nicht gefunden werden und könnten höchstens durch weitere, langandauernde Löslichkeitsversuche erbracht werden. Der schwach opaleszierende Schimmer der Lösung allein konnte als beweisend nicht angesehen werden. Das Natriumperjodat selbst wird im Gegensatz zum Natriumtellurat durch die Lösung kolloider Farbstoffe wie Methylviolett nicht angefärbt.

Um festzustellen, ob ähnlich wie bei den Natriumtelluraten auch hier der Uebergang in höherbasische Salze durch Einwirkung von Natronlaugen steigender Konzentrationen unter Bildung irrational zusammengesetzter Adsorptionsverbindungen erfolge — was als Beweis für die kolloidale Natur des Salzes angesehen werden könnte — wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

Gewogene Mengen des Salzes wurden in Jenaer Reagensgläsern mit hochkonzentrierter ca. 10fach normaler Natronlauge und Wasser versetzt, sodaß bei abnehmenden Laugenmengen die zugesetzten Wassermengen wuchsen und das Endvolumen stets das gleiche blieb. Die Gläser wurden zugestöpselt und mit der Hand und in der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen der Bodenkörper war die Mutterlauge vollkommen klar.

Diese Versuche, die vorerst qualitativer Natur waren, zeigten bei mikroskopischer Betrachtung eine Verschiedenheit der einzelnen Bodenkörper. Die Gläser mit den höchstkon-

zentrierten Laugen erhielten Salze, deren Kristalle aus gut ausgebildeten Sechsseiten bestanden. Unter den schwächer konzentrierten Mutterlaugen fanden sich Gemische von quadratischen Plättchen und Sechsseiten; in den Gläsern mit sehr schwachalkalischen Lösungen war nur das quadratisch kristallisierte Ausgangssalz vorhanden. Die Bildung eines anderen Salzes war den Ergebnissen zufolge bei höherer Hydroxylionenkonzentration eingetreten.

Ein Bodenkörper dieser Reihe wurde analysiert. Das Salz wurde abgesaugt, unter Luftabschluß mit kaltem Wasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet und analysiert. Nachstehende Zahlen geben an, daß die Bildung eines dreibasischen Natriumperjodates eingetreten war, das der Formel $3\,Na_2OJ_2O_7\,2\,H_2O$ entspricht.

Tabelle V.

Substanzmenge in gr		Zur Titration gebrauchte ccm		Prozentgehalt an		Prozentgehalt an	
Jodbest.	Alkalibest.	$Na_2S_2O_3$	n/10H_2SO_4	Jod	Na_2O	Jod	Na_2O
0,0358	0,1242	9,55	8,45	43,22	31,65	Kimmins	
0,0453	0,1287	12,12	8,72	42,35	31,55		
				Mittel			
				43,29	31,60	42,47	31,88
Ber. für $3\,Na_2OJ_2O_7\,2\,H_2O$ = $= NaH_2JO_6$				43,18	31,64		

log. Titer $Na_2S_2O_3 = 0{,}2082 - 2$.

Dieses Salz ist bereits in der Literatur erwähnt. Ihre[19] stellte es durch Zusatz von normalem überjodsaurem Natrium zu heißer Natronlauge in Form kleiner sechsseitiger Plättchen dar. Er gab ihm die Formel $2(3\,Na_2O\,.\,J_2O_7)\,5\,H_2O$.

Kimmins[20] erhielt dieselbe Verbindung bei der Darstellung des zweibasischen Salzes neben diesem, sobald die

19. Ihre, K. Om Oefverjodsyr. Maettningkap., Oerebro (1869). — Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., II, 1, 380.

20. Kimmins, J. Chem. Soc. 51, 357 (1887).

Lösung bei Siedetemperatur konzentriert wurde. Eine Trennung der beiden Salze bewirkte er durch 30stündiges Auswaschen mit wenig Wasser, wobei nach seiner Ansicht das leichter lösliche zweibasische Perjodat entfernt werden soll. Diese Angaben erscheinen angesichts der hier gefundenen Löslichkeitswerte für das Salz $Na_2H_3JO_6$ wenig wahrscheinlich. Die Analysenresultate von Kimmins sind in vorstehender Tabelle mitaufgeführt.

Die Vorversuche zeigten, daß bei der Einwirkung größerer Hydroxylionenkonzentrationen sich nur ein höher basisches stöchiometrisch ganz rational zusammengesetztes Salz bildet; für die Existenz irrational zusammengesetzter Adsorptionsverbindungen war bisher ein Beweis nicht gefunden. Es wurde deswegen die folgende vollständigere Versuchsreihe ausgeführt.

Ebenso wie bei den vorangehenden Untersuchungen wurde in Jenaer Reagensgläsern, die mit Kautschukstopfen verschlossen wurden, gearbeitet. Von einer einfach molekular normalen H_5JO_6-Lösung wurden gemessene ansteigende Mengen mit bekannten abnehmenden Mengen von konzentrierter Natronlauge versetzt. Die Lauge war ca. 6fach normal. Das Endvolumen betrug in allen Fällen 22 ccm. Die Versuchsmengen wurden so gewählt, daß die Lösung alkalisch blieb. Aus dem Reaktionsgemisch schieden sich weiße unlösliche Niederschläge ab, die nach dem Absetzen sich als gut kristallisierte Niederschläge zu Boden setzten.

In gemessenen Mengen der über dem Bodenkörper stehenden Lauge wurde nach den oben angegebenen massanalytischen Methoden der Alkaligehalt und der außerordentlich geringe Gehalt an Ueberjodsäure bestimmt und hiermit waren alle Daten bekannt, um das Molekularverhältnis $\frac{Na_2O}{J_2O_7}$ zu berechnen. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. (Siehe S. 20/21.)

Aus diesen Versuchsreichen ergibt sich, daß, abgesehen von geringen Schwankungen in den Resultaten, in allen Fällen sich nur das dreibasische Salz gebildet hat.

Die geringen Differenzen um das hier geforderte Molekularverhältnis sind leicht durch geringe Versuchsfehler bei der Entnahme der hochkonzentrierten Laugen zu erklären. Irgend ein Gang der Versuchsresultate, der bewiese, daß über dieses dreibasische Salz hinaus oder zwischen dem drei- und zweibasischen Salze Adsorptionsverbindungen existierten, konnten nicht beobachtet werden.

Die mikroskopische Betrachtung der Bodenkörper dieser Versuchsreihen zeigte jedoch eine auffallende Aenderung ihrer Kristallstruktur. In den stark konzentrierten Lösungen zeigten sich die regelmäßig ausgebildeten Sechsseiter des dreibasischen Salzes. In den verdünnteren Laugen erschienen die vertikalen Seiten der Kristalle deutlich verlängert, in den schwach alkalischen Lösungen, die ca. einfach normal waren, waren die ursprünglichen Formen annähernd zu nadelförmigen, sechsseitigen Gebilden verändert.

Wie aus den Ergebnissen der Tabelle ersichtlich, war das höchstbasische Salz, das erhalten werden konnte, wiederum das dreibasische. Somit ist, selbst bei Anwendung höchstkonzentrierter Laugen, die Möglichkeit, Natriumsalze einer höheren Sättigungsstufe zu erhalten, wie sie bei den Erdalkaliperjodaten und Silberperjodaten angegeben werden, unterbunden. Die Existenz einer Verbindung Na_5JO_6, von Rammelsberg[21] orthohyperjodsaures Salz genannt, von ihm im Glührückstand des ein- oder zweibasischen Natriumperjodats vermutet, ist somit zu verneinen.

Vergleicht man die angeführten Befunde mit den Resultaten der Untersuchung von Natriumtelluraten, die einen kontinuierlichen Wechsel ihres Alkaligehaltes aufweisen, so ist erkennbar, daß die überjodsauren Salze einen ausge-

21. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., II, 1, 380.

Gleichgewichtsuntersuchungen

Nach Absitzen

Nr. der Reihe	Angew. Menge NaOH i. cm³	Angew. Menge Ueberjd.-säur. i. cm³	Angew. Menge Na_2O in gr	Angew. Menge J_2O_7 in gr	Gesamtvolumen in cm³	Zur Titration verwendet cm³
I_1	20	2	3,616	0,3268	22	10 cm z. 250 cm³
						10 „ Titr.
I_2	18	4	3,255	0,6536	22	10 cm z. 250
						10 „ Titr.
I_3	16	6	2,893	0,9804	22	10 cm z. 250
						10 „ Titr.
I_4	14	8	2,531	1,3072	22	10 cm z. 200
						20 „ Titr.
I_5	12	10	2,170	1,634	22	5 cm z. 100
						20 „ Titr.
I_6	10	12	1,808	1,9608	22	10 cm z. 200
						20 „ Titr.
II_1	20	2	3,616	0,3268	22	10 cm³ z. 250 cm³
						10 „ Titr.
II_2	18	4	3,255	0,6536	22	10 cm auf 250
						10 „ Titr.
II_3	16	6	2,893	0,9804	22	10 cm auf 250
						10 „ Titr.
II_4	14	8	2,531	1,3072	22	10 cm auf 250
						10 „ Titr.
II_5	12	10	2,170	1,634	22	5 cm z. 250
						10 „ Titr.
II_6	10	12	1,808	1,9608	22	5 cm auf 250
						10 „ Titr.

Titer der verwendeten Natronlauge

Titer der verwendeten Ueberjodsäurelösung

/im System $Na_2O - J_2O_7 - H_2O$.

des Bodenkörpers

Titriert mit n 10 H_2SO_4	Gehalt an freiem Na_2O in gr	Verbraucht von der angew. Menge J_2O_7 gr NaOH	Normalität der Mutterlauge	Berechneter Molekularquotient Na_2O/J_2O_7 im Bodenkörper
20,15	3,616	0,180	5,03	3,24
17,08	2,911	0,344	4,27	3,106
13,95	2,379	0,514	3,48	3,094
26,48	1,841	0,690	2,698	3,116
18,9	1,289	0,881	1,89	3,181
12,10	0,825	0,983	1,21	2,958
20,20	3,444	0,172	5,05	3,106
16,95	2,8970	0,3574	4,24	3,22
14,05	2,3950	0,4978	3,513	2,998
11,06	1,886	0,645	2,765	2,915
15,83	1,350	0,8196	1,98	2,959
9,73	0,8294	0,9786	1,22	2,942

$TNa_2O = 0{,}1808$ g/cm³
$TJ_2O_7 = 0{,}1634$ g/cm³

sprochen kristallinen Charakter besitzen und wohldefinierte chemische Verbindungen sind, während die tellursauren Salze trotz kristallisierter Form schon deutliche Beweise ihrer kolloidalen Eigenschaften hervortreten lassen.

An die Beschreibung der Natriumperjodate hätte eine Untersuchung der Kaliumsalze angeschlossen werden können. Wir verzichteten darauf. Die Kaliumsalze sind als ein- und zweibasische Salze bekannt. Magnus und Ammermüller[22], Rammelsberg[23] und Ihre[24] beschreiben ihre Darstellungsweisen und Existenzbedingungen. Alle sind bis auf das normale in Wasser leicht löslich, daher für unseren Untersuchungsgang wenig geeignet; zudem war es unwahrscheinlich, daß sie — Verbindungen, an deren Zustandekommen die stärkste Base beteiligt ist — Abweichungen von der normalen Salzbildung aufweisen würden.

Mehr Erfolg versprachen in dieser Hinsicht die Verbindungen der Säure mit einem schwach positiven Alkalimetall und so schlossen wir aus diesem Grunde die Beschreibung der Lithiumperjodate den Natriumsalzen an.

3. Die Lithiumperjodate.

Die überjodsauren Salze des Lithiums unterscheiden sich schon rein äußerlich wesentlich von denen des Natriums. Die Verbindungen der Säure mit dem letztgenannten Metall waren alle von ausgesprochen kristallinischem Habitus. Dagegen ergaben einige qualitative Vorversuche mit Ueberjodsäure und stark konzentrierter Lithiumlauge, die über Bildungsbedingungen, Löslichkeit und Aussehen der resultierenden Verbindungen Aufschluß geben sollten, das Auftreten weißer, gallertartiger, voluminöser Niederschläge, die prak-

22. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., II, 1, 128.
23. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., II, 1, 128.
24. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., II, 1, 128.

tisch in heißem und kaltem Wasser unlöslich waren und unter dem Mikroskop selbst bei stärkster Vergrößerung keinerlei Kristallstruktur aufwiesen.

Rammelsberg[25] hatte bei seinen Untersuchungen auch Lithiumverbindungen erhalten. Er löste kohlensaures Lithium in Ueberjodsäure und bekam aus der sauer reagierenden Lösung bei Einengen ein weißes pulveriges Salz; dies bildete im Exsikkator Kristallrinden. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung $2\,Li_2O J_2O_7\,3\,H_2O$. Wie das entsprechende Natriumsalz $2\,Na_2O\,.\,J_2O_7\,.\,3\,H_2O$ war auch diese Verbindung außerordentlich schwer löslich. Wir versuchten die Darstellung der Verbindung durch Eintragen von einem Aequivalent Ueberjodsäure in zwei Aequivalente Lithiumlauge. Die Reaktion verlief in einem kleinen Jenenser Erlenmeyer-Kölbchen, das durch ein Bunsenventil verschlossen wurde, um eine Bildung von schwerlöslichem Lithiumkarbonat zu verhindern.

Beim Zutropfen der ersten Anteile der Säure fiel in der Kälte bereits ein dichter, weißer Niederschlag aus, der sich nach beendeter Zugabe und beim Schütteln des Kölbchens vollständig löste. Die klare farblose Flüssigkeit wurde im Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit traten vom Boden her milchige Wirbel auf, die allmählich die ganze Flüssigkeit trübten; nach längerem Kochen schied sich ein weißes Pulver ab, das den Boden des Kölbchens bedeckte. Die überstehende Lösung wurde nach kurzem Stehen klar. Das gebildete Salz wurde schnell abgesaugt, mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Unter dem Mikroskop zeigte es kleinee Kügelchen, die oft gepaart, oder zu mehreren vereint, auftraten.

In Wasser aufgeschlemmt — eine beträchtliche Löslichkeit war weder in heißem noch in kaltem Wasser zu beobachten — zeigte der Körper alkalische Reaktion.

---

25. Rammelsberg, Pogg. Ann. 134, 368 (1868).

Die Darstellung des so gewonnenen Salzes wurde einige Male wiederholt; beim Einhalten der oben geschilderten Versuchsbedingungen trat jedesmal die Bildung desselben Niederschlages ein, über dessen Zusammensetzung die nachstehende Tabelle Auskunft gibt.

Tabelle VII.

Substanzmenge in gr		Zur Titration gebrauchte ccm		Prozentgehalt an		Mittelwerte	
Jodbest.	Alkalibest.	$Na_2S_2O_3$ n/10	H_2SO_4	Jod	Li	Jod	Li
0,0629	0,1655	20,5	13,05	51,70	8,37		
0,0635	0,1700	20,7	13,25	51,71	8,31	51,67	8,45
0,0651	0,1449	21,1	12,1	51,41	8,68		
Berechnet für die Formel: $Li_3H_2JO_6$ =						51,60	8,54

$$= 3\,Li_2OJ_2O_7 \,.\, 2\,H_2O$$

Die vorstehenden Zahlen beweisen, daß wir ein dreibasisches, bisher noch unbekanntes Lithiumsalz erhalten hatten, dessen Schwerlöslichkeit und Kristallisationsunfähigkeit noch einmal betont werden mögen.

Aus dem Filtrat des eben beschriebenen Salzes kristallisierten über Schwefelsäure weiße Rinden, die, unter dem Mikroskop betrachtet, neben undeutlich kristallinen Formen auch gut ausgebildete sechsseitige Plättchen aufwiesen. Die Lösung, aus welcher der Niederschlag sich ausschied, reagierte schwach sauer. Das Salz zeigte äußerst geringe Löslichkeit.

Die Analysen ergaben seine Identität mit dem von Rammelsberg[26] dargestellten zweibasischen Lithiumperjodat.

26. Rammelsberg, l. c.

Tabelle VIII.

Analyse des zweibasischen Lithiumperjodates.

Substanzmenge in gr		Zur Titration gebrauchte ccm		Prozentgehalt an		Prozentgehalt an	
Jodbest.	Alkalibest.	$Na_2S_2O_3$ n/10	H_2SO_4	Jod	Li	Jod	Li
0,0569	0,1572	18,77	6,65	52,32	5,85	Rammelsberg	
0,0508	0,2094	16.9	8,70	52,77	5,82	53,14-	5,38-
				Mittel		52,20	6,12
				52,55	5,84		
Ber. für die Formel: $Li_2H_3O_6$ =				52,89	5,83		
$= 2Li_2O \,.\, J_2O_7\, 3H_2O$							

Diese Beobachtungen zeigen, daß in Lösungen, in denen 2 Mol Lithiumhydroxyd auf 1 Mol Ueberjodsäure vorhanden sind, bei höherer Temperatur das dreibasische Salz $Li_3H_2JO_6$ entsteht, daß mithin eine Hydrolyse nach der sauren Seite des Gleichgewichtes eintritt. Aus der sauren Lösung, in der also neben den beiden anodischen und kathodischen Bestandteilen noch Wasserstoffionen vorhanden sind, scheidet sich das Salz $Na_2H_3JO_6$ ab. Die erste Verbindung scheint, wie die alkalische Reaktion der rein wässerigen Lösung zeigt, bis zur Einstellung des Gleichgewichts nach der alkalischen Seite hydrolysiert zu werden.

Das dreibasische Salz hatte in seinen äußeren Eigenschaften große Aehnlichkeit mit dem Natrium und Lithiumtellurat und anderen halbkolloiden Salzen; es war deswegen offenbar aussichtsreicher, hier zu untersuchen, ob, wie in den angeführten Fällen, durch Einwirkung von Lithiumlaugen höherer Konzentrationen wohldefinierte, stöchiometrisch rational zusammengesetzte basische Salze oder irrational zusammengesetzte Adsorptionsverbindungen sich bilden würden.

Die Darstellung höher basischer Lithiumperjodate wurde auf folgende Weise versucht: Gleiche Mengen molekular normaler Ueberjodsäure wurden mit 3, 4, 5 Aequivalenten

normaler Lauge versetzt. Das Ergebnis war in jedem Fall die Bildung eines weißen, gallertartigen, voluminösen Niederschlages, der sich nach einiger Zeit aus der klar werdenden Lösung absetzte. Die Gallerten, die auch unter dem Mikroskop keinerlei Kristallstruktur aufwiesen, wurden durch gehärtete Filter filtriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton gepreßt. Getrocknet bildeten sie weiße Pulver, die analysiert wurden.

Tabelle IX.

Analysen von Lithiumperjodaten.

Ang. Molekularverhlt. $LiOH/H_5JO_6$ bei d. Darst.	Substanzmenge in gr Jodbest.	Alkalibest.	Zur Titration gebrauchte ccm n/10$Na_2S_2O_3$	n/10H_2SO	Prozentgehalt in g Jod	Li	Molekularquotient J / Li
3:1	0,1213	0,1929	32,6	18,53	42,69	8,08	1
							3,43
4:1	0,0903	0,1858	24,3	17,50	42,64	8,94	1
							3,79
5:1	0,0370	0,1475	9,7	15,0	41,59	9,44	1
		0,1429		14,65		9,42	4,11

Die Molekularquotienten der analysierten Bodenkörper in vorstehender Tabelle lassen erkennen, daß es sich hier scheinbar nicht um die Bildung chemischer Verbindungen handelt, in denen rationale, stöchiometrische Verhältnisse der Komponenten zueinander bestehen, sondern in der Tat um Körper mit kontinuierlich wechselndem Alkaligehalt, deren Alkalität bestimmt wird von der Laugenkonzentration der sie erzeugenden Lösung.

Diese Abhängigkeit der Zusammensetzung der Bodenkörper von der Normalität der überstehenden Lauge sollte nun an einigen Versuchsreihen geprüft und systematisch verfolgt werden.

Wieder wurde zu diesem Zweck in Jenaer Reagensgläsern, die mit Gummistopfen verschlossen wurden, ge-

arbeitet. Zu abnehmenden Mengen der Lauge wurden ebenfalls steigende Mengen Säure gegeben. Das Endvolumen betrug bei allen angestellten Versuchsreihen 22 cm.

Die Ueberjodsäurelösung — angenähert molekular normal — ließ man aus einer Bürette zu abgemessenen Volumina einer ca. 4fach normalen Lithiumlauge tropfen. Nach Zugabe der ersten Anteile breiteten sich fädenartige Gebilde in der noch klaren Flüssigkeit aus. Nach weiterem Zutropfen nahm der Inhalt der Gläser eine milchige Trübung an. Nach beendetem Zusatz der Säure wurden die Gläser kräftig mit der Hand geschüttelt; eine deutliche Reaktionswärme war jedesmal zu beobachten. Da die gebildeten Niederschläge außerordentlich voluminös waren, wurden die Gläser zentrifugiert, um so ein besseres Absitzen zu bewirken und das Abheben der Lauge zu erleichtern. Nach stundenlangem Stehen hatten sich weiße, amorphe Bodenkörper, die vollkommen das Aussehen von Gelen hatten, abgesetzt. Die überstehenden Laugen waren klar und farblos. Nur in den Gläsern, die äußerst schwachalkalische Lösungen enthielten, bestanden die Bodenkörper aus feinkörnigen Pulvern.

Die makroskopischen Befunde wurden auf Grund mikroskopischer Betrachtung bestätigt. Bei keinem der Bodenkörper war eine Kristallstruktur wahrzunehmen; die aus den schwächstalkalischen Lösungen erhaltenen Verbindungen hatten das Aussehen der oben beschriebenen kugligen Aggregate. Die Versuchsreihe wurde nur soweit durchgeführt, als die Laugen nach dem Absitzen des Niederschlages noch schwach alkalisch reagierten.

Die über den Niederschlägen stehende klare Lösung hatte trotz kräftigen Schleuderns keine erhebliche Volumenvergrößerung erfahren. Wir waren aus diesem Grunde genötigt, zur Bestimmung von Jod- und Alkaligehalt für die Einzeltitration nur 1 ccm mit einer auf dieses Volumen geaichten Pipette zu entnehmen. In den Tabellen sind die Zahlenwerte der Alkalititrationen, das Mittel aus drei gut

übereinstimmenden Ermittelungen. Der Gehalt der Lösungen an Ueberjodsäure wurde auch jedesmal geprüft, doch erst wenn die Normalität der Laugenkonzentration über den Niederschlägen kleiner als 0,35 war, konnte ein geringer Jodgehalt titrimetrisch nachgewiesen werden. In konzentrierteren Lösungen fand sich die Ueberjodsäure quantitativ in den Bodenkörpern.

Da hiernach einerseits das Gesamtvolumen des Reaktionsgemisches, andererseits die angewendeten Mengen Lithiumlauge und Ueberjodsäure und endlich, die nach der Reaktion in der über dem Bodenkörper stehenden Lauge noch befindliche Menge der beiden der beiden Komponenten bekannt waren, konnte die Zusammensetzung der Bodenkörper ganz einwandsfrei berechnet werden. Es ergaben sich die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte. (Siehe S. 30 u. 31.)

Die Resultate der vorstehenden Versuchsreihen wurden graphisch dargestellt*). Die Werte für die Normalitäten und Bodenkörper wurden mit 6 multizipliert, um einerseits die Deutlichkeit der Darstellung zu erhöhen, um andererseits einen bequemen Vergleich mit der Adsorptionsisotherme für das System Lithiumhydroxyd-Tellursäure, die in dem gleichen Maßstab ausgeführt wurde, zu ermöglichen.

Die Normalitäten wurden auf der Ordinatenachse, die Bodenkörper auf der Abszisse abgetragen.

Die Kurven geben eine bildliche Darstellung von dem Zusammenhang zwischen Hydroxylionenkonzentration der Mutterlaugen und der Zusammensetzung der Bodenkörper.

Ein Blick auf das Tellursäurebild zeigt die nahe Uebereinstimmung beider Kurven. Sie unterscheiden sich gemeinsam wesentlich von der von Freundlich[27] für reine Adsorptionsvorgänge bezeichneten.

*) Siehe S. 54.

27. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, 1909.

Für das System $Li_2O-TeO_3-H_2O$ bewiesen Rosenheim[28] und Jander die Unanwendbarkeit der von Freundlich aufgestellten Gleichung $\frac{x}{m} = a \cdot c^{1/n}$, die nur Gültigkeit besitzt in dem Falle, daß die beiden Medien, die an dem Adsorptionsvorgang beteiligt sind, chemisch nicht aufeinander einwirken.

Auch in unserem Falle, im Lithiumhydroxyd-Ueberjodsäuresystem deckt sie sich nicht mit der Freundlichschen Kurve. Beim Einsetzen der experimentell gefundenen Werte von x/m = adsorbierter Menge gelösten oder gasförmigen Stoffes auf die Mengeneinheit des Adsorbens und von c = Konzentration der Lösung, nehmen n und a niemals den Wert von Konstanten an, den die Freundlichsche Gleichung fordert.

Dagegen entspricht die, für das Tellursäuresystem aufgestellte Gleichung:

$$k^x = y \cdot d$$

der für den Adsorptionsverlauf im System der Ueberjodsäure gezeichneten Kurve und nimmt in diesem Fall die Form an

$$k'^x = y \cdot d'$$

wo x den Molekularquotienten des Bodenkörpers,
y die Normalität der Lauge,
k′ und d′ konstante Größen bedeuten.
Die Werte von k′ und d′ berechnen sich zu:

$$k' = 2 \quad d' = 2^{28}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann dann ebenfalls, wenn durch Titration der Gehalt der Lauge ermittelt ist, ohne weitere Kenntnis der zugesetzten Mengen der Molekularquotient des Bodenkörpers berechnet werden.

---

28. Rosenheim und Jander, l. c.

Adsorptionsthermen für das System

Nr. der Reihe	Angew. Menge $LiOH_3$ in cm	Angew. Menge H_5JO_6 Lösg. in cm_3	Angew. Menge Li_2O in gr	Angew. Menge J_2O_7 in gr	Gesamtvolum. d. Flüssigkeit in cm^3	Zur Titration verwendete cm^3
I_1	18	4	1,283	0,7476	22	5 cm^3 100 cm^3 10 z. Titrat.
I_2	16	6	1,141	1,1214	22	1
I_3	14	8	0,9984	1,4952	22	1
I_4	12	10	0,8559	1,869	22	1
I_5	10	12	0,7132	2,243	22	1
		Titer der verwendeten Lithiumlauge				
		Titer der verwendeten Ueberjodsäurelösung				
II_1	18	4	1,110	0,7496	22	1
II_2	16	6	0,987	1,1244	22	1
II_3	14	8	0,8636	1,4992	22	1
II_4	12	10	0,7403	1,874	22	1
II_5	11	11	0,6785	2,062	22	1
II_6	10	12	0,7318	2,205	22	1
		Titer der verwendeten Lithiumlauge				
		Titer der verwendeten Ueberjodsäurelösung				
III_1	20	2	1,4636	0,3674	22	5 cm^3 zu 100 10 cm Titr.
III_2	16	6	1,1700	1,1022	22	1
III_3	14	8	1,024	1,469	22	1
III_4	10	12	0,7318	2,205	22	1
		Titer der verwendeten Lithiumlauge				
		Titer der verwendeten Ueberjodsäurelösung				
IV_1	18	4	1,1570	0,6576	22	1
IV_2	16	6	1,028	0,9864	22	1
IV_3	14	8	0,8995	1,3152	22	1
IV_4	12	10	0,7711	1,644	22	1
IV_5	11	11	0,7068	1,808	22	1
IV_6	10	12	0,64260	1,972	22	1
		Titer der verwendeten Lithiumlauge				
		Titer der verwendeten Ueberjodsäurelösung				

Li_2O - J_2O_7 - H_2O bei Zimmertemperatur.

Nach dem Absitzen des Bodenkörpers

Titriert mit n/10 H_2SO_4	Gehalt an freiem Li_2O im Gesamtvol.	Adsorb. gr Li_2O von angewand. gr J_2O_7	Normalität der Mutterlauge	Berechnetes Molekularverhältnis $\frac{Li_2O}{J_2O_7}$ im Bodenkörper
14,46	0,954	0,329	2,89	5,37
20,04	0,661	0,480	2,0	5,22
11,2	0,3696	0,629	1,1	5,13
3,45	0,1139	0,7420	0,35	4,84
0,65	0,0215	0,6917	0,07	3,76
für Reihe I Li_2O	= 0,07132 g/cm³			
für Reihe I J_2O_7	= 0,1869 g/cm³			
24,3	0,8019	0,3081	2,43	5,012
16,04	0,5293	0,4577	1,60	4,967
7,84	0,2587	0,6049	0,78	4,919
0,76	0,0218	0,7185	0,076	4,676
0,34	0,0112	0,667	0,034	3,947
0,42	0,0139	0,7179	0,042	3,972
für Reihe II TLi_7O	= 0,06169 g/cm³			
für Reihe II TJ_2O_7	= 0,2728 g/cm³			
19,71	1,301	0,1626	3,94	5,39
20,93	0,6905	0,4795	2,09	5,30
12,11	0,3996	0,6256	1,21	5,181
0,42	0,0139	0,7179	0,042	3,971
für Reihe III TLi_2O	= 0,073183 g/cm³			
für Reihe III TJ_2O_7	= 0,1837 g/cm³			
26,45	0,8728	0,2842	2,645	5,307
18,20	0,6006	0,4274	1,82	5,283
10,58	0,3491	0,5504	1,058	5,105
3,3	0,1089	0,6622	0,33	4,902
0,5	0,0165	0,6903	0,05	4,278
0,45	0,01485	0,7275	0,045	3,882
für Reihe IV Li_2O	= 0,06426 g/cm³			
für Reihe IV TJ_2O_7	= 0,1644 g/cm³			

Die nachstehende Tabelle gibt einen Vergleich der gefundenen mit den berechneten Werten. Sie zeigen eine gute Uebereinstimmung. Bei einigen Ergebnissen waren die Differenzen größer; die Erklärung hierfür liefern die Fehlerquellen, die beim Arbeiten mit hochkonzentrierten Laugen bei Anwendung so kleiner Volumina, wie wir sie zur Verfügung hatten, unvermeidlich sind.

Tabelle XI.

Vergleich der gefundenen und der nach der Gleichung berechneten Werte für die Zusammensetzung der Bodenkörper.

Nr. der Versuchsreihe	y Normalität	Molekularquotient $Li_2O - J_2O_7$ Gefunden	Berechnet	Differenz
I_1	2,892	5,37	5,35	0,02
I_3	1,1	5,13	5,12	0,01
I_4	0,35	4,84	4,846	0,002
III_1	3,94	5,396	5,42	0,02
III_2	2,09	5,28	5,30	0,02
III_3	1,21	5,18	5,16	0,02
IV_1	2,645	5,307	5,331	0,02
IV_2	1,82	5,283	5,242	0,04
IV_4	0,33	4,902	4,832	0,07

Die in der Tabelle verzeichneten Ergebnisse zusammen mit der sie veranschaulichenden Kurve beweisen, daß die Ueberjodsäure zusammen mit dem schwach positiven Lithium als Basis, die Fähigkeit besitzt, Adsorptionsverbindungen zu bilden, deren Lithiumgehalt funktionell von der Konzentration der angewandten Lauge abhängt. Im Gegensatz zu ihrem Verhalten, dem stark elektropositiven Natrium gegenüber verhält sich die Ueberjodsäure in diesem Untersuchungsgebiet wie ein kolloidaler Körper und ähnelt so nicht nur

der Tellursäure, bei der analoge Beobachtungen gemacht wurden, sondern auch anderen Stoffen von hohem Molekulargewicht wie der Zinn- und Antimonsäure.

Hervorzuheben ist, daß bei den untersuchten Bodenkörpern die Basizität in ganz konzentrierten Laugen noch über die Bildung des nach der Formel der Ueberjodsäure H_5JO_6 theoretisch möglichen höchstbasischen Salzes Li_5JO_6 hinausgeht; eine weitere Stütze für die Annahme, daß hier Adsorptionsverbindungen vorliegen.

In diesem System wirkt offenbar das Salz $Li_3H_2JO_6$ als Adsorbens; doch es ist hier ebensowenig wie bei der Tellursäure mit Bestimmtheit zu behaupten, daß die Ueberjodsäure selbst die Eigenschaft eines Adsorbens besitzt. Es dürfte aber als sicher zu bezeichnen sein, daß in beiden Fällen die schwerlöslichen und damit wahrscheinlich molekular polymeren Salze kolloide Eigenschaften haben. Bei den Telluraten zeigte sich dies bereits bei den Natriumsalzen. Im vorliegenden Falle war sie nur bei den Lithiumsalzen nachweisbar.

Die Existenz eines 4- und 5-basischen wohldefinierten Lithiumsalzes ist auf Grund der angegebenen Befunde unwahrscheinlich; die Angaben, die sich über Salze dieser Sättigungsstufen in der Literatur finden, sind nunmehr unter dem neuen Gesichtspunkt kritisch zu prüfen.

Rammelsberg[29] und Langlois[30] beschreiben beide die Darstellung eines 5-basischen Lithiumperjodates, dessen Zusammensetzung sie allerdings nirgends durch Analysendaten belegen. Beide gehen vom 2-basischen Lithiumperjodat aus, das sie durch Auflösung von kohlensaurem Lithium in Ueberjodsäure und beim Eindampfen bei geringer Wärme erhalten. Durch Erhitzen dieses Salzes bis zur Rotglut, wobei Wasser, Sauerstoff und Jod entweichen, erhalten beide

29. Rammelsberg, l. c.

30. Langlois, Ann. cham. 33, 3 4,264 (1851-52).

Forscher dann einen stark gesinterten oder geschmolzenen gelblich-weißen Rückstand. Diesen halten sie für das 5-Perjodat auf Grund folgender Beobachtung. Das Salz löst sich leicht in Salpetersäure und gibt bei Zusatz von Silbernitrat das wohlbekannte 5-basische Silberperjodat.

Aus dem Auftreten einer 5-basischen Silberverbindung — aus der Auflösung eines unbekannten Glührückstandes — die Existenz eines ebenfalls 5-basischen Lithiumsalzes zu folgern, erscheint übereilt und mit früher gemachten Beobachtungen nicht vereinbar. Gegen diesen Schluß sprechen schon die Bildungsbestrebungen des zum Beweise herangezogenen 5-basischen Silberperjodates. Die Verbindung kann nämlich mit Hilfe des 2-basischen Natriumperjodates dargestellt werden. Wie erinnerlich ist das Salz $2Na_2O . J_2O_7 . 3H_2O$ in seiner Zusammensetzung dem 2-basischen Lithiumsalze $2Li_2O . J_2O_7 . 3H_2O$ analog. Beide zeigen auch große Uebereinstimmung bezüglich ihrer Schwerlöslichkeit und ihrer großen Glühbeständigkeit. Vom 2-basischen Natriumsalz war an früherer Stelle hervorgehoben, daß es seinen Sauerstoff erst bei Weißglut abgebe. Dieses Salz, mit einem großen Ueberschuß von Silbernitrat geschüttelt, ruft nach Rosenheim[31] und Liebknecht ebenfalls eine Fällung des 5-basischen Silberperjodates hervor.

Rammelsberg und Langlois hatten höchstwahrscheinlich nach schwachem Glühen neben geringen Zersetzungsprodukten noch unverändertes 2-basisches Lithiumperjodat in den Händen, das dem Natriumsalz derselben Sättigungsstufe analog, mit überschüssigem Silbernitrat zur Bildung des 5-basischen Silbersalzes befähigt war.

Zur Vervollständigung der Kenntnis der überjodsauren Lithiumsalze sollte zum Schluß das 1-basische Salz dargestellt und behandelt werden. Seine kristallographischen Konstanten wurden von Rammelsberg[32] angegeben; den

31. Rosenheim und Liebknecht, l. c.

32. Rammelsberg, Pogg. Ann. 134, 368 (1868).

Körper selbst erhielt er durch Auflösen des 2-basischen Salzes in freier Ueberjodsäure. In der Lösung beobachtete er das Auftreten durchsichtiger oder weißer Kristalle des tetragonalen Systems, die in Wasser schwer löslich waren. Die Isomorphie dieses Salzes mit den bereits bekannten 1-basischen Silber-Natrium-Kaliumsalzen bewog ihn, eine Analyse zu unterlassen.

Den Darstellungsangaben wurde bei unseren Versuchen gefolgt; sie verliefen resultatlos. Niemals, trotz häufiger Wiederholungen, konnten wir die von Rammelsberg beschriebenen Kristalle erhalten. Wir lösten das 2-basische Salz in einem Ueberschuß von Säure, ließen es tagelang im Vakuumexsikkator stehen; weder bei Zimmertemperatur noch im Eisschrank trat eine Kristallisation ein. Diese Lösungen, in der Wärme eingedampft, gaben wiederholt das 2-basische Salz, das sich in seiner Kristallform — es besteht, wie schon erwähnt, aus undeutlichen Kristallformen neben gut ausgebildeten sechsseitigen Plättchen — wesentlich von dem von Rammelsberg geschilderten 1-basischen unterschied. Dann gaben wir einmal berechnete, dann überschüssige Mengen von wässriger Ueberjodsäure zu normaler Lithiumlauge; auch dieses Vorgehen war von keinem Erfolge begleitet.

Ein Rückblick auf die Resultate dieses Kapitels läßt erkennen, daß die Ueberjodsäure mit dem Lithium als Basis folgende Körper zu bilden vermag.

Erstens eine wohlcharakterisierte kristallinische Verbindung von der Formel $Li_2H_3JO_6$. Dann das 3-basische Lithiumperjodat $Li_3H_2JO_6$, das auf Grund der stöchiometrischen Verhältnisse seiner Komponenten noch eine chemische Verbindung in der üblichen Bedeutung ist, aber in seinem äußeren Habitus bereits — es bildet ein weißes Pulver, das aus mikroskopisch kleinen Kügelchen besteht — den Uebergang zu einem amorphen Körper bildet. Zudem eine Reihe von Perjodaten mit höherem Lithiumgehalt, die nicht mehr

chemische Verbindung in eigentlichen Sinne des Wortes, sondern, ohne jegliche Kristallstruktur, bei stetiger Aenderung ihres Alkaligehaltes Adsorptionsverbindungen darstellen. Ihr Zustandekommen ist sowohl chemischen Kräften wie dem Einfluß von Oberflächenwirkungen zuzuschreiben. Die Existenz des 1-basischen Salzes LiH_4JO_6 oder $LiJO_4$ dagegen konnte nicht bestätigt werden.

Nachdem durch die vorangehenden Versuche nachgewiesen war, daß bei den Alkaliperjodaten als höchste stabile chemische Verbindungen die 3-basischen Salze zu betrachten seien, wurden nun einige Versuchsreihen ausgeführt, um festzustellen, wie starke und schwache Ammoniumbasen sich in dieser Beziehung verhielten. Zu dem Zweck wurde in folgendem eine Bearbeitung der Ammonium- und Guanidiniumperjodate angeschlossen.

4. Ammoniumperjodate und Guanidiniumperjodate.

Die von Rammelsberg[33] bereits dargestellten und beschriebenen Vertreter der 1- und 2-basischen Ammoniumperjodate waren leicht zu erhalten. Beide Salze sind schön kristallisiert, von reinweißer Farbe; sie zersetzen sich beim Erhitzen unter Explosionserscheinungen.

Beim Neutralisieren einer Auflösung von Ueberjodsäure mit Ammoniak, die durch erneutes Zugeben von Ueberjodsäure deutlich sauer gemacht wird, kristallisiert aus der Flüssigkeit ein Niederschlag, der in viel heißem Wasser gelöst, beim Verdunsten schöne weiße, mitunter durchsichtige Kristalle liefert. Die Kristalle aus schönen ditetragonalen Doppelpyramiden bestehend zeigen die Eigenschaft der Doppelbrechung.

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, zeigt saure Reaktion. Beim Erhitzen detoniert es und zersetzt sich in Sauerstoff, Jod, Stickstoff, Wasser und Ammoniak. Die nach

33. Rammelsberg, l. c.

dieser — von Rammelsberg erprobten Vorschrift — dargestellten Körper wurden mit Eiswasser gewaschen, auf Ton getrocknet und analysiert.

Tabelle XII.

Substanzmenge in gr		Zur Titration gebrauchte ccm		Prozentgehalt an		Prozentgehalt an	
Jodbest.	Ammon.-best.	n/10 Na_2SO_3	n/10 H_2SO_4	Jod	Ammon. NH_4	Jod	Ammon. NH_4
0,0763	0,4378	29,3	21,3	60,92	8,76	Rammelsberg	
0,0926		35,62		61,01		59,10	8,22
				Mittel 60,97			
Berechnet für die Formel: NH_4JO_4				60,73	8,71		

Langlois[34] erwähnt ein Salz der Formel $NH_4JO_4 . 2H_2O$; Ihre[35] ein 3-Hydrat $NH_4JO_4 . 3H_2O$. Wir erhielten das oben beschriebene Salz, dessen Formeln mit denen des 1-basischen Silber- und Natriumsalzes übereinstimmt, mit denen es isomorph ist.

Das 2-basische Ammoniumperjodat kristallisiert in der Kälte aus einem Aequivalent Ueberjodsäure und zwei Aequivalenten konzentriertem ca. 25%igem Ammoniak. Die glitzernden Kristalle zeigten unter dem Mikroskop die Form gut ausgebildeter trigonaler Rhomboeder. Das Salz färbte rotes Lackmuspapier, detonierte und zersetzte sich in gleicher Weise wie das 1-basische Perjodat. Rammelsberg gibt dieser Verbindung die Formel $(NH_4)_4 . J_2O_9 . 3H_2O$. Die von uns erhaltenen Analysendaten zeigen gute Uebereinstimmung mit den Werten, die theoretisch für ein Salz der Zusammensetzung $(NH_4)_2H_3JO_6$ berechenbar sind. Sie finden sich zusammen mit den Zahlen von Rammelsberg in nachstehender Tabelle.

34. Langlois, Journ. f. prakt. Chem. 55, 42 (1852).
35. Ihre, Ber. 3, 316 (1870).

Tabelle XIII.

Substanzmenge in gr		Zur Titration gebrauchte ccm		Prozentgehalt an		Prozentgehalt an	
Jodbest.	Ammon.-best.	n/10 $Na_2S_2O_3$	n/10 H_2SO_4	Jod	Ammon. NH_4	Jod	Ammon. NH_4
0,0459	0,2720	14,02	21,3	48,45	14,09	Rammelsberg	
0,0493	0,3024	15,05	22,7	48,43	13,51	48,54	13,26
0,0590	0,3464	18,08	27,3	48,71	14,19	47,2	13,6
				Mittel			
				48,53	13,93		
Ber. f. d. Formel: $(NH_4)_2H_3JO_6$				48,44	13,77		
$2(NH_4)_2O \cdot J_4O_7 \cdot 3H_2O$							

Versuche zur Darstellung höherbasischer Ammoniumperjodate wurden so angestellt, daß zu einem großen Ueberschuß von konzentriertem Ammoniak in einem Bombenrohr wässrige Ueberjodsäure hinzugefügt wurde. Beim Zusammentreten der beiden Stoffe entstand augenblicklich eine das ganze Flüssigkeitsvolumen einnehmende Masse von weißer Farbe. Das Rohr wurde zugeschmolzen und vier Stunden lang auf ca. 140° im Schüttelschießofen erhitzt. Nach dem Abkühlen fanden sich in der klar gewordenen Flüssigkeit an Wand und Boden des Rohres harte, gut ausgebildete Kristalle in Form von rechteckigen Prismen.

Das Salz wurde mit Eiswasser gewaschen, auf Ton trocken gepreßt und analysiert. Seine Zusammensetzung war die eines 1½-basischen Ammoniumperjodates. Die Verbindung wurde ebenfalls erhalten, wenn feste Ueberjodsäure in oben geschilderter Weise mit konzentriertem Ammoniak behandelt wurde. Die Analysenzahlen finden sich in Tabelle XIV.

Tabelle XIV.

Analyse eines $1\frac{1}{2}$-basischen Ammoniumperjodates.

Substanzmenge in gr		Zur Titration gebrauchte ccm		Prozentgehalt an		
Jodbest.	Ammon.-best.	n/10 $Na_2S_2O_3$	n/10 H_2SO_4	J_2O_7	$(NH_4)_2O$	H_2O
0,0912	0,2949	26,58	15,8	66,64	13,96	
0,0914	0,3897	26,60	20,4	66,56	13,63	19,60
				Mittel		
				66,60	13,80	
Berechnet für die Formel:				66,31	14,14	19,55

$3\,(NH_4)_2O\,.\,2\,J_2O_7\,.\,12\,H_2O = (NH_4)_3H_7(JO_6)\,.\,2\frac{1}{2}\,H_2O.$

Es ergibt sich hieraus, daß ein mehr als 2-basisches Ammoniumperjodat nicht zu erhalten war. Die Tatsache, daß die letzte, durch Einwirkung von konzentriertem Ammoniak in der Wärme erhaltene Verbindung weniger basisch war, ist unzweifelhaft auf eine in der Wärme eintretende hydrolytische Versetzung zurückzuführen; möglicherweise ist der beim Zusatz von Ueberjodsäure zu konzentriertem Ammoniak in der Kälte entstehende amorphe Niederschlag eine höherbasische Verbindung.

Verbindungen von Ueberjodsäure und Guanidiniumhydroxyd sind in der Literatur nicht erwähnt. Werden beide Stoffe zur Reaktion gebracht, so entstehen entsprechend der Konzentration der angewandten Lauge 2- und 3-basische Verbindungen.

Versetzt man eine ca. 5fach normale Kalilauge mit der äquivalenten Menge Guanidiniumchlorid, so erhält man eine Lösung von Guanidiniumhydroxyd. Wird zu 5 Aequivalenten der Basis 1 Aequivalent Säure gegeben, so fällt in der Kälte ein dichter weißer Niederschlag aus. Dieser wurde aus viel heißem Wasser umkristallisiert; er bestand aus mikroskopisch kleinen rechteckigen, doppelt brechenden Plättchen. Das Salz, von geringer Löslichkeit, wurde mit kaltem Wasser gewaschen und mit Alkohol und Aether getrocknet. Die

Analysen wurden derart ausgeführt, daß der Jodgehalt wie gewöhnlich titrimetrisch festgestellt wurde, der Guanidiniumgehalt einmal durch Verbrennung, außerdem durch Titration mit n/10 H_2SO_4 ermittelt wurde.

Tabelle XV.

Substanzmenge in gr für Jodbest.	Verbrennung	Guanid.-best.	Zur Titration gebrauchte ccm n/10$Na_2S_2O_3$	n/10H_2SO_4	Prozentgehalt an J_2O_7	$(CN_3H_6)_2O$	H_2O
0,0867	0,1627	0,1376	16,2	6,6	42,73	47,90	
0,0478	0,1429	0,2078	9,02	9,7	43,06	47,99	
0,0717			13,48		42,99	47,46	
						48,33	
					Mittel		
					42,93	47,92	9,15
Ber. für die Formel: $(CN_3H_6)_3H_2JO_6$					43,02	48,04	8,94

Die Verbrennungen lieferten folgende Versuchsdaten:

	Verbrennung I	Verbrennung II
Abgelesenes Volumen N:	40,3 cm³	36,8 cm³
Barometerstand:	760,2 mm	739 mm
Temperatur:	10°	12°

Analysendaten und Formel belegen die Bildung eines 3-basischen Perjodates aus stark alkalischer Lösung. Beim Erhitzen verpuffte das Salz schwach. Es zerfiel mithin weit weniger heftig als die früher geschilderten Ammoniumsalze.

Aus Lösungen, die drei Aequivalente Guanidiniumbase und ein Aequivalent Säure enthielten, kristallisierte in der Kälte sofort ein Salz, das unter dem Mikroskop betrachtet, als einheitlicher Niederschlag aus deutlich ausgebildeten, domatisch begrenzten Nadeln bestehend, identifiziert wurde. In seinen Eigenschaften unterschied es sich nicht wesentlich von der eben beschriebenen Verbindung. Auch seine Löslichkeit in Wasser war gering; beim Erhitzen erlitt es eine Zersetzung ohne jegliche Heftigkeit. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung eines 2-basischen Guanidiniumperjodates.

Tabelle XVI.

Substanzmenge in gr für Jod.-best.	Verbrennung	Guanid.-best.	Zur Titration gebrauchte ccm $n/10 Na_2S_2O_3$	$n/10 H_2SO_4$	Prozentgehalt an J_2O_7	$(CN_3H_6)_2O$	H_2O
0,0747	0,1583	0,2197	18,60	6,55	55,77	41,24	
0,0742	0,1676		18,48		55,78	41,10	
0,0537			13,48		56,22	41,69	
0,0679			16,9		55,75		2,77
					Mittel		
					55,88	41,35	
Ber. für die Formel: $(CN_3H_6)_2H_3JO_6$					55,76	41,51	2,75

Die Verbrennungen lieferten folgende Versuchsdaten:

	Verbrennung I	Verbrennung II
Abgelesenes Volumen N:	34,1 cm^3	36,5 cm^3
Barometerstand:	765 mm	765 mm
Temperatur:	17°	14°

Höherbasische Guanidiniumperjodate waren nicht darstellbar. Bei der Untersuchung von Niederschlägen, die bei der Einwirkung von Ueberjodsäure auf sehr stark konzentrierte Guanidiniumhydroxydlösungen entstanden, wurde einmal ein Salz in Prismenform erhalten, das ein höheres Hydrat des eingangs beschriebenen 3-basischen Guanidiniumperjodates darstellte. Seine Analysenzahlen finden sich in nachstehender Tabelle.

Tabelle XVII.

Substanzmenge in gr Jod.-best.	Guanid.-best.	Zur Titration gebrauchte ccm $n/10 Na_2S_2O_3$	$n/10 H_2SO_4$	Prozentgehalt an J_2O_7	$(CN_3H_6)_2O$	H_2O
0,1025	0,1693	17,58	7,1	39,22	43,44	
0,0744	0,2042	12,67	8,8	38,94	43,87	
0,1717	0,1816	29,6	7,7	39,43	43,12	17,33
				Mittel		
				39,19	43,48	

Berechnet für die Formel: $3\,(CN_3H_6)_2O\,.\,J_2O_7\,.\,9\,H_2O$.

Bei den Versuchen 1-basische Salze des Guanidiniums darzustellen, kristallisierten aus der sauren Lösung stets Salze, die vollkommen stickstofffrei waren, wie durch wiederholte Verbrennungen festgestellt wurde. Die Niederschläge waren auf Grund von Analysen 1-basische Kaliumsalze der Ueberjodsäure, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit sich aus den Lösungen primär ausschieden. Bei den Guanidiniumperjodaten sind, entsprechend der weit höheren Basizität des Guanidiniumhydroxyds gegenüber dem Ammoniak, ähnlich wie bei den anderen Alkalisalzen, die 2- und 3-basischen Salze die stabilsten.

5. Die Ueberjodsäure.

Zu unseren Untersuchungen wurde ein von Merck-Darmstadt dargestelltes Präparat verwendet. Die kristallisierte Säure zeigte an der Luft die Eigenschaft schneller Zerfließlichkeit und wurde daher vor der Analyse über konzentrierter Schwefelsäure scharf getrocknet. Ihr Jodgehalt ergab nachstehend aufgeführte Werte.

Tabelle XVIII.

Substanzmenge in g	Zur Titration verbrauchte ccm n/10 $Na_2S_2O_3$	Prozentgehalt an Jod Gefunden	Berechnet
0,0542	18,98	55,56	
0,0580	20,35	55,67	
0,0690	24,15	55,52	
		Mittel:	
		55,58	55,67

Die von Magnus und Ammermüller[36], Rammelsberg[37], Langlois[38] und Bengieser[39] — letzterer hat sich am eingehendsten mit dem Studium der freien Säure befaßt — gemachten Angaben über die Eigenschaften der Ueberjodsäure im festen und gelösten Zustande wurden geprüft und zum großen Teil bestätigt.

Die Kristalle der Säure von prismenförmigem Habitus sind farblos und durchsichtig; sie bilden beim Stehen an der Luft bald wasserhelle Flüssigkeitstropfen. Die Löslichkeit ist bereits in der Kälte beträchtlich; beim Lösen trüben sich zuerst die Kristalle; der Lösungsvorgang ist von deutlichem Knistern und einer bemerkbaren Abkühlung des Lösungsmittels begleitet. Verdünnte wässrige Säurelösungen färben sich beim Stehen schwach gelb und riechen nach Ozon. Beim Sieden wässriger Ueberjodsäurelösung tritt keinerlei Zersetzung ein.

Ueber den Schmelzpunkt finden sich bei den verschiedenen Autoren keine übereinstimmenden Angaben. Nach Rammelsberg[40] liegt die Schmelztemperatur der Säure bei 133°, nach Bengieser[41] bei 130°, nach Langlois[42] bei $134^0 \pm 4{,}5^0$.

---

36. Magnus und Ammermüller, l. c.
37. Rammelsberg, l. c.
38. Langlois, l. c.
39. Liebigs Ann. 17, 254 (1836).
40. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., Bd. I, 2, S. 366.
41. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., Bd. I, 2, S. 366.
42. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., Bd. I, 2, S. 366.

Physikalisch-chemische Messungen wässriger Lösungen der Ueberjodsäure.

a) Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

Um Aufschluß über die Azidität der Säure zu erhalten, wurde die Wasserstoffionenkonzentration[43] einer n/20 Ueberjodsäurelösung nach der Indikatorenmethode von Sörensen gemessen. Als Testlösungen wurden auf Grund der Ergebnisse der Vorprüfungen Gemische von Glykokoll + Salzsäure und Zitrat + Salzsäure gewählt. Methylviolett erwies sich als geeigneter Indikator. Das Sörensensche Diagramm ergab bei diesen Versuchen für den Logarithmus der Wasserstoffzahl:

$$p_H = 2{,}4 \quad p_H = 2{,}1$$

was einer Wasserstoffionenkonzentration von $H \cdot = 4 . 10^{-3}$ $H \cdot = 8 . 10^{-3}$ im Mittel $H \cdot = 6 . 10^{-3}$ entspricht. Die Ueberjodsäure ist in einer n/20-Lösung somit zwischen eine Normalessigsäure und eine n/100-Salzsäure einzureihen, deren Wasserstoffionenkonzentrationswerte nachstehend aufgeführt sind:

n/100 Salzsäure $H \cdot = 4{,}3 . 10^{-3}$
n/1 Essigsäure $H \cdot = 9{,}7 . 10^{-4}$

Die Ueberjodsäure ist mithin den mittelstarken Säuren zuzurechnen.

b) Die Leitfähigkeit der Ueberjodsäure.

Das molekulare Leitvermögen der Säure wurde nach der Methode von Kohlrausch im Thermostaten bei 25°

---

43. Vgl. L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin, 1914.

44. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen (1912).

gemessen. Die ermittelten Werte zeigen gute Uebereinstimmung mit den im Landolt-Börnstein[44] veröffentlichten Messungen von Ostwald. Die Zahlen kommen in ihrer Größenordnung den Leitfähigkeitswerten der verschiedenen Phosphorsäuren am nächsten und beweisen wiederum die beträchtliche Stärke der Ueberjodsäure.

Tabelle XIX.

V	M	M Ostwald
4	109	108
8	149	139
16	188	179
32	233	223
64	276	270
128	320	312
256	352	348
512	379	374
1024	394	387

c) Bestimmung der Molekulargröße der Ueberjodsäure in wässrigen Lösungen.

Das Molekulargewicht der Säure wurde sowohl nach der Gefrierpunkts- wie Siedepunktsmethode bestimmt.

Die ebullioskopische Methode sollte im besonderen Aufschluß geben, ob die Ueberjodsäure beim Sieden ähnliche Anomalien aufweise, wie andere hochmolekulare Stoffe. — Siedepunktsdiagramme der Metawolframsäure in alkoholischer Lösung und wässriger Tellursäurelösung zeigen nämlich nach Zugabe der Stoffe zum Lösungsmittel keine Erhöhung, sondern bis zu einer bestimmten Konzentrationsgrenze ein kontinuierliches Fallen des Siedepunktes. Wird die Konzentration durch weitere Mengen Substanz gesteigert, so zeigt die Lösung alsbald, bei linearer Steigerung ihres Siedepunktes, das Verhalten eines normalen Elektrolyten.

Solche oder ähnliche Abweichungen von dem normalen Verhalten konnte bei dem Sieden von Ueberjodsäurelösungen nicht beobachtet werden. Der Siedepunkt der Lösungen stieg stetig bei Zugabe neuer Substanzmengen und war stets höher als der des reinen Lösungsmittels.

Im Beckmannschen Siedeapparat wurden — bei Innehaltung aller Vorsichtsmaßregeln — eine Anzahl Versuchsreihen ausgeführt. Die Ergebnisse finden sich in folgender Tabelle.

Tabelle XX.

Abgewogene Menge Ueberjodsäure in g in 25 g H_2O	Siedepunkts-erhöhung	Molekulargewicht Gefunden	Berechnet
0,5696	0,10	118,3	
0,8197	0,15	113,7	227,96
3,369	0,51	137,4	

Wie aus den Zahlen ersichtlich, ist die Ueberjodsäure in verdünnten Lösungen bis zur Hälfte dissoziiert; sie zeigt auch hier in guter Uebereinstimmung mit den früher gemachten Angaben den Charakter eines stark dissoziierten Elektrolyten.

Die Ergebnisse, die die Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode lieferten — sie finden sich nachstehend zusammengestellt — lassen erkennen, daß mit steigendem Prozentgehalt an gelöster Substanz die absoluten Werte für die Gefrierpunktsdepression kleiner werden und demzufolge die berechneten Molekulargewichte anwachsen.

Tabelle XXI.

Molekularbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode.

Abgewogene Menge Ueberjodsäure in g in 25 g H_2O	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekulargewicht Gefunden	Berechnet
0,2808	0,148	173,2	
0,5655	0,283	184,8	
0,7088	0,353	185,8	227,96
1,3342	0,648	190,4	
3,0638	1,365	207,7	
4,8104	2,138	208,1	

Diese Werte zeigen, daß die Ueberjodsäure in wässriger Lösung bei niedriger Temperatur selbst bei verhältnismäßig großer Verdünnung nur wenig, in stärkeren 12—20%igen Lösungen bei Annahme der einfachen Formel H_5JO_6 fast gar nicht mehr dissoziiert ist. Diese Tatsache steht im Widerspruch mit der aus den Ergebnissen der Messungen der Wasserstoffionenkonzentration und den Werten des molekularen Leitvermögens zu folgernden ziemlich hohen Azidität der Säure; sie findet nur ihre Erklärung bei der Annahme, daß die Säure ganz oder teilweise bei niedriger Temperatur in der Lösung polymerisiert ist oder daß eine Assoziation der Moleküle eingetreten ist. Mit dieser Annahme stände die Tatsache, daß die Salze von einer monomolekularen Säure H_5JO_6 sich ableiten, durchaus nicht im Widerspruch.

Es war nun zu untersuchen, ob sich tatsächlich das Auftreten verschiedener Modifikationen der Säure würde beobachten lassen.

Versuche in dieser Richtung hatten bei der Erforschung der Tellursäure bemerkenswerte Resultate gezeitigt. Mylius[45] war es gelungen, beim Schmelzen von kristallisierter Tellursäure unter Druck eine zweite Modifikation zu erhalten, die er, zum Unterschied zu der gewöhnlichen Erscheinungsform, Allotellursäure nannte.

Der neue Körper war im Gegensatz zur gewöhnlichen kristallisierten Säure eine gelbliche klebrige Masse, die in der Wärme die Konsistenz eines dünnflüssigen Syrups hatte. Er zeigte bezüglich seiner Leitfähigkeit — welche die der gewöhnlichen Modifikation um das 50-fache übertraf — bezüglich seiner Molekulargröße — die fast dreimal so groß war wie die der kristallisierten Form — bezüglich seiner Einwirkung auf Reagentien wie Alkohol, Eiweißlösung, Kongorot — charakteristische Unterschiede.

Mylius folgert aus diesen Erscheinungen das Auftreten einer allotropen Modifikation mit komplexen Molekülen, die durch den Schmelzprozeß aus den einfachen Molekülen der kristallisierten Säure gebildet wurde. Die Annahme eines ähnlichen Polymerisationsproduktes bei der Ueberjodsäure lag nahe. Betätigt sie doch bei der Salzbildung einerseits die Eigenschaft einer gewöhnlichen monomolekularen Säure, beispielsweise in den Natriumperjodaten, andererseits bei der Bildung von Lithiumadsorptionen deutlich die Merkmale hochmolekularer Stoffe.

Da ein Schmelzen der Substanz im Druckrohr vorgenommen werden sollte, mußte zuerst die Schmelztemperatur der Säure festgelegt werden. Wie früher erwähnt, variieren die Werte für den Schmelzpunkt nicht unerheblich bei den verschiedenen Autoren.

Zur Bestimmung der in Frage stehenden Temperatur brachten wir über konzentrierter Schwefelsäure getrocknete Ueberjodsäure in ein Jenaer Reagensglas, in welchem ein

45. Mylius, Ber. d. chem. Ges. 34, II (1901), 2208 ff.

Thermometer steckte, dessen Quecksilberkugel völlig von der Substanz bedeckt war. Erhitzt wurde durch ein Schwefelsäurebad. Schon bedeutend unterhalb der Temperaturen, die frühere Beobachter für den Schmelzpunkt angaben, war eine deutliche Bläschenentwicklung beim Erweichen und Flüssigwerden der Säure zu beobachten. Um das entstehende Gas zu identifizieren, wurde nach diesem vorerst orientierenden Versuch in einem Glasgefäß gearbeitet, das einen Durchmesser von ca. 5 cm hatte, durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen luftdicht verschlossen werden konnte und das sich nach unten hin zu einem Reagensrohr verjüngte. Die Temperatur innerhalb des Apparates wurde durch ein Normalthermometer gemessen, das durch die mittlere Bohrung des Stopfens gesteckt war; durch die beiden seitlichen waren Glasröhren geführt, von denen die eine mit einem Kohlensäureapparat, die andere mit einem Eudiometer, das Kalilauge enthielt, in Verbindung stand. Die Heizung bewirkte ein Schwefelsäurebad, dessen Temperatur ebenfalls ständig beobachtet wurde: ein Glasrührer bewegte die Heizflüssigkeit, um eine gleichmäßige Wärmeverteilung zu erzielen.

Eine Reihe von Beobachtungen lieferten bei dieser Versuchsanordnung folgende Ergebnisse. Bei 121 -122° beginnt die Säure unter Bläschenbildung zu erweichen; langsam, ohne einen Haltepunkt aufzuweisen, gehen die Kristalle in den flüssigen Zustand über. Bei 129—130° ist die Umwandlung gewöhnlich beendet; in der nun klaren Flüssigkeit ist eine regelmäßige, kontinuierliche Gasentwicklung zu beobachten. Beim Abkühlen beginnt bei 118° infolge Unterkühlung das Ausscheiden langer Nadeln, das Thermometer steigt ohne äußere Wärmezufuhr wiederum bis 122° und bei dieser Temperatur findet die Kristallausscheidung bis zum völligen Erstarren der Masse statt.

Das im Eudiometer aufgefangene Gas, das ein deutliches Volumen einnahm, wurde durch Bräunung einer Pyrrogallol-

lösung und Entflammung eines Spahns als Sauerstoff identifiziert.

Ein fester Schmelzpunkt der Säure ist auf Grund dieser Versuche, die ihre leichte Zersetzlichkeit schon unterhalb ihres Schmelzpunktes dartun, nicht angebbar.

Die Unbeständigkeit der Ueberjodsäure bei Temperatursteigerung macht die Darstellung einer möglicherweise existierenden polymeren Modifikation mittels eines Schmelzprozesses unmöglich.

Gesamtübersicht.

Die geschilderten Ergebnisse der Untersuchung zeigen entsprechend der in der Einleitung ausgesprochenen Erwartung eine, wenn auch nicht sehr weitgehende, doch deutliche Analogie der Ueberjodsäure und ihrer Salze mit der Tellursäure und den Telluraten. Wenn es auch nicht wie bei der Tellursäure gelang, verschiedene Modifikationen der freien Säure zu isolieren, so erscheint die Polymerisation der Ueberjodsäure nach dem Verhalten ihrer Lösungen sehr wahrscheinlich.

Von den Alkalisalzen der Ueberjodsäure zeigten die Natriumsalze zum Unterschied zu den Natriumtelluraten die Eigenschaften normal dissoziierender Salze, während die Lithiumperjodate ebenso wie die analogen Tellurate als Halbkolloide Adsorptionsverbindungen bildeten. Das Adsorptionsgleichgewicht verlief nach einer ganz analogen Kurve wie im System der Tellursäure.

Auf Grund dieser Resultate erscheinen die Bildungen der, von früheren Autoren vielfach untersuchten höherbasischen Metallsalze wie der des Silbers und Kupfers, die sich bei langdauernder Einwirkung von Metallsalzlösungen auf die Säuren und ihre Alkalisalze vollziehen, bei beiden Säuren als ganz analoge Vorgänge. Durch anhaltende Behandlung

des normalen Silbertellurates $Ag_2TeO_4 . 2H_2O$ mit Silbernitratlösung entsteht z. B., über einen erstgebildeten amorphen Niederschlag hinweg, schon nach Beobachtungen von Berzelius des 6-basische Silbersalz Ag_6TeO_6 und ähnlich bildet sich nach Rosenheim und Liebknecht das 5-basische Silbersalz Ag_5JO_6. Die Entstehung dieser hochbasischen Salze scheint bei diesen Säuren über die primäre Entstehung von Adsorptionsverbindungen vor sich zu gehen.

Daher sind die bei den Alkalisalzen beobachteten Erscheinungen möglicherweise dazu geeignet, über die Bildung der vielen basischen Metallsalze Klarheit zu erbringen.

Die Verschiedenheit im Verhalten der Ueberjodsäure und Tellursäure entspricht — worauf schon in der Einleitung hingewiesen worden war — den Gesetzmäßigkeiten des periodischen Systems; wie zu erwarten war, nahm die Neigung zur Kolloidbildung von der Zinnsäure über die Antimon- und Tellursäure zur Ueberjodsäure hin ab.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

I.

Die Untersuchung der Natriumperjodate ergab die Existenz folgender höherbasischer Verbindungen:

$$Na_2H_3JO_6 \quad Na_3H_2JO_6$$

Dieselben sind kristallisiert und zeigen das Verhalten normaler Salze. Höherbasische Natriumperjodate sind nicht darstellbar.

II.

Im System $LiOH - H_5JO_6 - H_2O$ gelang es folgende Verbindungen darzustellen:

$Li_2H_3JO_6$ $Li_3H_2JO_6$ (zum ersten Mal dargestellt)

Die Existenz wohldefinierter Salze der vierten und fünften Reihe konnte nicht bestätigt werden.

Gegen konzentrierte Lithiumhydroxydlösung verhält sich $Li_3H_2JO_6$ als halbkolloides Adsorbens und bildet abhängig von der Konzentration der angewandten Lithiumlauge eine kontinuierliche Reihe von Adsorptionsverbindungen.

Die Adsorptionskurve dieses Systems wurde bestimmt; die aus ihrer Gleichung berechneten Werte zeigten eine gute Uebereinstimmung mit den experimentell ermittelten Zahlen.

III.

Die Ammonium- und Guanidiniumperjodate wurden untersucht und dabei die folgenden Verbindungen dargestellt:

NH_4JO_4	$2\,(CN_3H_6)_2O\,.\,J_2O_7\,.\,3\,H_2O$
$(NH_4)_2H_3JO_6$	$3\,(CN_3H_6)_2O\,.\,J_2O_7\,.\,2\,H_2O$
$(NH_4)_3H_7(JO_6)_2\,.\,2^1/_2\,H_2O$	$3\,(CN_3H_6)_2O\,.\,J_2O_7\,.\,9\,H_2O$

Alle diese Verbindungen zeigten die Eigenschaften normaler Salze.

IV.

Die Messungen der Wasserstoffionenkonzentration der freien Ueberjodsäure,

die Messung des molekularen Leitvermögens erwiesen die beträchtliche Azidität der Ueberjodsäure.

Beobachtungen der freien Säure beim Schmelzen ergaben, daß dieselbe unterhalb ihres Schmelzpunktes, der nicht scharf definiert bei ca. 129° liegt, sich unter Sauerstoffabgabe zersetzt. Die Molekulargewichtsbestimmungen der wässrigen Lösungen der Säure

a) nach der ebullioskopischen Methode,

b) nach der kryoskopischen Methode

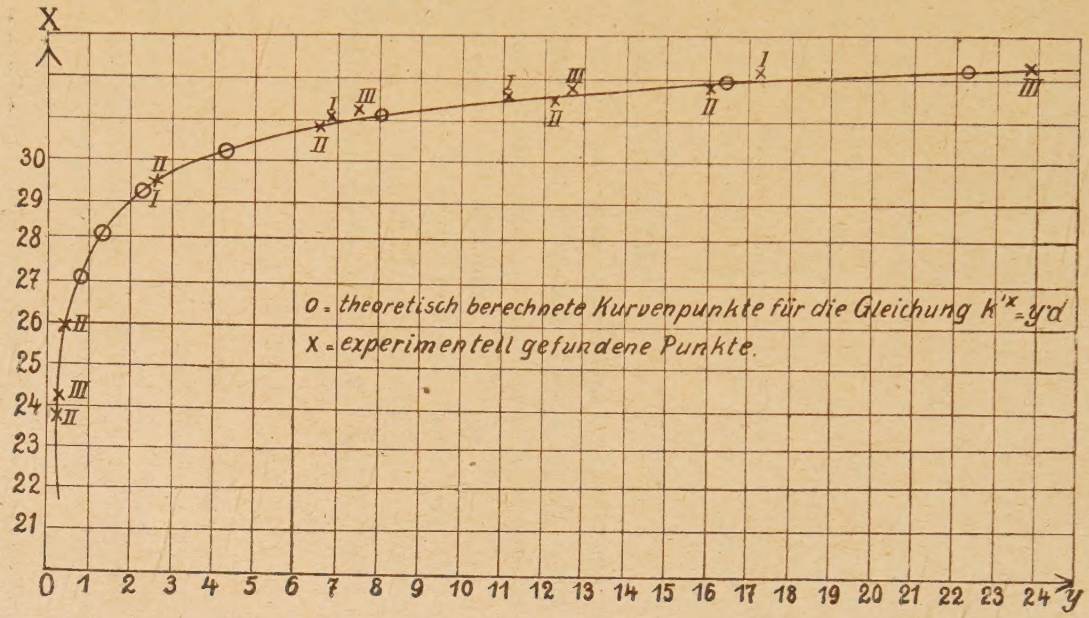
machten es wahrscheinlich, daß sie in wässrigen Lösungen wenigstens teilweise polymerisiert ist; verschiedene Modifikationen waren nicht isolierbar.

V.

Es gelang auf Grund der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration der freien Säure und des 1- und 2-basischen Natriumperjodates eine massanalytische Bestimmungsmethode zur Analyse von Alkaliperjodaten auszuarbeiten.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1917 bis März 1918 im wissenschaftlich-chemischen Laboratorium der Herren Prof. Dr. A. Rosenheim und Prof. Dr. R. J. Meyer in Berlin N. ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Rosenheim, danke ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stets bekundetes Interesse und seine liebenswürdige Unterstützung.


X
y
30
29
28
27
26
25
24
23
22
21
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24
O = theoretisch berechnete Kurvenpunkte für die Gleichung k'x = yd
X = experimentell gefundene Punkte.

Lebenslauf

Ich, Else Loewenthal, Tochter des Kaufmanns Theodor Loewenthal und seiner Ehefrau Jenny, geb. Elkan, mosaischer Konfession, wurde am 14. Februar 1890 zu Berlin geboren. Im Oktober 1906 beendigte ich an der Charlottenschule zu Berlin meinen Schulbesuch. Von Oktober 1911 bis März 1914 bereitete ich mich in den Gymnasialkursen für Frauen, Berlin, auf die Reifeprüfung vor, die ich Ostern 1914 am Werner-Siemens-Realgymnasium Berlin-Schöneberg bestand. Während des anschließenden Sommersemesters 1914 war ich an der Berliner Friedrich-Wilhelms-Universität in der medizinischen Fakultät eingeschrieben. Von Oktober 1914 an studierte ich ausschließlich Naturwissenschaften, insbesondere Chemie. Mit Ausnahme eines Sommersemesters, 1916 in Heidelberg, und eines Wintersemesters, 1916-17 in München, war ich stets an der Universität Berlin immatrikuliert. Meine praktisch-chemische Ausbildung erhielt ich — mit Ausnahme des Münchener Semesters, in dem ich am Staatslaboratorium arbeitete —, im chemisch-wissenschaftlichen Laboratorium Berlin N von Professor Dr. A. Rosenheim und Professor Dr. R. J. Meyer.

Am 1. Chemischen Institut zu Berlin legte ich November 1915 und November 1916 das praktische und theoretische Verbandsexamen ab.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren:

1. in Berlin: Dessoir, Diels, Gabriel, Grossmann, Kurlbaum, Liebisch, Pringsheim, A. Rosenheim und R. J. Meyer, Rubens, Salkowski, Wichelhaus.
2. In Heidelberg: Lenard, Becker, Salomon, Schmidt.
3. In München: Sommerfeld, Willstätter, Wieland, Wölfflin, Kutscher.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 25. Juli 1918.